

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 794 118

(21) N° d'enregistrement national :

99 07299

(51) Int Cl⁷ : C 02 F 11/14, B 01 F 17/00

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 28.05.99.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 01.12.00 Bulletin 00/48.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

(72) Inventeur(s) : MAGNIER CLAUDE et LE GOFF
PIERRE YVES.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

(54) APPLICATION DE COMPLEXES AMPHIPHILES CATIONIQUES PARTICULIERS AU CONDITIONNEMENT DE
BOUES.

(57) L'invention est relative à l'utilisation, pour le condition-
nement des boues issues des stations d'épuration par voie
biologique des eaux usées, de complexes amphiphiles ca-
tioniques, se présentant sous forme de solutions suscepti-
bles d'être obtenues par mélange d'une solution d'un
tensio-actif anionique dont la partie non-ionique présente
une valeur HLB d'au plus 10 avec une solution d'un cation
minéral de charge supérieure ou égale à 2.

FR 2 794 118 - A1



APPLICATION DE COMPLEXES AMPHIPHILES CATIONIQUES PARTICULIERS
AU CONDITIONNEMENT DE BOUES

5 La présente invention concerne l'utilisation de nouveaux complexes cationiques pour le conditionnement de boues préalablement à leur opération de déshydratation.

 Le traitement des eaux résiduaires, urbaines ou industrielles, notamment par voie biologique, dans les stations d'épuration conduit notamment à la production de boues. Ces boues subissent ensuite en général une opération de déshydratation
10 mécanique (en particulier filtration, centrifugation), puis sont transportées vers un site de décharge, d'épandage agricole ou d'incinération.

 La présente invention a notamment pour but de fournir un composé utilisable efficacement dans le conditionnement de boues permettant d'augmenter leur siccité, c'est-à-dire d'accroître les extraits secs obtenus lors de l'opération subséquente de
15 déshydratation (filtration).

 Dans ce but, et ceci constitue l'objet principal de l'invention, celle-ci propose, pour le conditionnement de boues, l'utilisation d'un complexe amphiphile cationique, se présentant sous forme d'une solution susceptible d'être obtenue par mélange (réaction), en général sous agitation, d'au moins une solution A d'au moins un
20 tensio-actif anionique dont la partie non-ionique présente une valeur HLB ("Balance Hydrophilie / Lipophilie") d'au plus 10 avec au moins une solution B d'au moins un cation minéral de charge supérieure ou égale à 2, dans une proportion supérieure à la stœchiométrie.

 Par proportion supérieure à la stœchiométrie, on entend que le rapport molaire cation minéral de charge supérieure ou égale à 2 sur tensio-actif anionique est
25 supérieur au rapport charge du tensio-actif anionique sur charge dudit cation minéral.

 Tout tensio-actif anionique comporte une partie non-ionique et une partie polaire ionique.

 Dans le cadre de l'invention, le tensio-actif anionique de la solution A est tel
30 que sa partie non-ionique (qui est généralement constituée d'une chaîne hydrocarbonée à caractère hydrophobe et, éventuellement, d'une chaîne polyalcoxylée à caractère hydrophile, notamment polyéthoxylée) présente une valeur HLB ("Balance Hydrophilie / Lipophilie") d'au plus 10.

 Cette partie non-ionique (qui correspond au tensio-actif non-ionique à partir
35 duquel peut être préparé ledit tensio-actif anionique) peut présenter en particulier une valeur HLB d'au plus 8, par exemple d'au plus 4.

La partie polaire ionique du tensio-actif anionique de la solution A est habituellement un phosphate, un phosphonate, un carboxylate, un sulfonate, un sulfate ou un succinate de métal alcalin ou alcalino-terreux.

On peut notamment employer un tensio-actif anionique choisi parmi les alkylphosphates, les alkylarylphosphates, les étherphosphates, les alkylsulfonates, les alkylbenzènesulfonates, les alkylsulfates, les alkylarylsulfates, les alkyléthersulfates, les alkylaryléthersulfates ou les dialkylsulfosuccinates de métal alcalin, polyalcoxylés (notamment polyéthoxylés) ou non, dont la partie non-ionique présente une valeur HLB d'au plus 10, en particulier d'au plus 8, par exemple d'au plus 4.

De manière avantageuse, ledit tensio-actif anionique est un dodécyl sulfate de métal alcalin, de préférence de sodium.

Le cation minéral de la solution B présente une charge supérieure ou égale à 2. Il est habituellement choisi parmi Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , La^{3+} , Zr^{4+} . De manière très préférée, ledit cation est Al^{3+} .

De même, ledit cation minéral est présent dans la solution B en général sous forme d'un sel soluble. A titre de sel soluble, on peut utiliser les chlorures, les nitrates, les acétates. En général, on utilise un sel soluble exempt de l'élément azote, ce qui permet de s'affranchir des problèmes éventuels liés à sa présence. De manière très préférée, on emploie un chlorure.

La solution B est de préférence une solution de chlorure d'aluminium.

De manière avantageuse, la solution A de tensio-actif anionique, par exemple dans le cas du dodécyl sulfate de métal alcalin, et la solution B de cation minéral de charge supérieure ou égale à 2, par exemple dans le cas du chlorure d'aluminium, sont mises en œuvre de telle manière que le rapport molaire (cation minéral de charge supérieure ou égale à 2) / (tensio-actif anionique) soit compris entre 1 et 20, en particulier entre 1,5 et 10 ; les solutions A et B sont par exemple mises en œuvre de telle manière que ce rapport molaire soit compris entre 2 et 5.

La quantité de tensio-actif anionique mise en œuvre est de préférence d'au plus 0,6 mole, en particulier d'au plus 0,4 mole, par exemple comprise entre 0,15 et 0,35 mole, par kg de mélange réactionnel (solutions A + B).

La quantité de cation minéral de charge supérieure ou égale à 2 mise en œuvre est de préférence comprise entre 0,2 et 0,9 mole, en particulier entre 0,25 et 0,8 mole, par exemple entre 0,35 et 0,65 mole, par kg de mélange réactionnel (solutions A + B).

La solution A présente généralement une teneur en tensio-actif anionique supérieure à sa concentration micellaire critique : elle contient ainsi en général le tensio-actif anionique sous forme de micelles.

La solution B présente généralement une teneur en cation minéral (de charge supérieure ou égale à 2) inférieure à la solubilité du sel employé.

De manière préférée, le pH de la solution A de tensio-actif anionique est inférieur au pH de polymérisation dudit cation minéral : ainsi, de préférence, ce
5 cation minéral ne se polymérise pas au cours de la préparation de la solution de complexe amphiphile cationique utilisée selon l'invention.

Il est souhaitable que le tensio-actif anionique se trouve sous forme dissoute dans la solution A.

De même, de manière préférée, le pH de la solution B de cation minéral de
10 charge supérieure ou égale à 2 est inférieur au pH de polymérisation dudit cation : ce cation minéral est ainsi de préférence mis en œuvre sous forme non polymérisée.

Le plus souvent, les solutions A et B à mélanger se trouvent à une température comprise entre 10 et 75 °C.

La température de la solution A de tensio-actif anionique est généralement
15 supérieure à sa température de Kraft.

La solution de complexe amphiphile cationique utilisée dans la présente invention est en général préparée par addition de la solution A de tensio-actif anionique dans la solution B de cation minéral de charge supérieure ou égale à 2. Selon une variante préférée, d'une part, cette addition est effectuée lentement, et,
20 d'autre part, la solution A présente une température comprise entre 10 et 30 °C . Selon une autre variante encore plus préférée, d'une part, cette addition est effectuée rapidement, et, d'autre part, la solution A présente une température d'au moins 40 °C, par exemple comprise entre 40 et 75 °C.

Le pH de la solution de complexe cationique employée dans l'invention est
25 avantageusement inférieur à 2.

La solution de complexe amphiphile cationique décrite plus haut trouve une application particulièrement intéressante dans le conditionnement chimique de boues, notamment de boues issues des stations d'épuration des eaux usées ou résiduaires, urbaines ou industrielles : son incorporation dans les boues, que l'on peut
30 soumettre préalablement à un traitement de digestion anaérobie, permet de les structurer de telle manière que l'eau contenue dans ces boues est mieux exsuder lors de l'opération de déshydratation qui suit. L'efficacité de l'opération de déshydratation mécanique comme la filtration ou la centrifugation peut ainsi être améliorée, les volumes produits après cette déshydratation étant réduits par
35 l'obtention d'un gâteau de filtration de siccité élevée.

La quantité de solution de complexe amphiphile cationique utilisée lors du conditionnement d'une boue est telle qu'elle correspond en général entre 1 et 3 fois , de préférence à 2 fois, la quantité de charge cationique théorique pour neutraliser la

quantité de charge anionique de la boue à traiter ; en d'autres termes, la quantité de solution de complexe cationique employée est telle qu'elle présente en valeur absolue une cationicité égale en général à 1 à 3 fois, de préférence égale à 2 fois, l'anionicité de la boue à traiter.

- 5 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée

EXEMPLE 1

10 On prépare une solution aqueuse A de dodécyl sulfate de sodium en introduisant, sous agitation, 112,5 g de dodécyl sulfate de sodium dans 937,5 g d'eau de pH égal à 10,0, puis en ajoutant 80 ml d'acide chlorhydrique 1 N pour ajuster le pH à 1,7 ; la solution est ensuite chauffée à 60 °C.

On prépare une solution B de chlorure d'aluminium en introduisant, sous agitation, 189 g d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 225 g d'eau.

- 15 On ajoute ensuite rapidement, sous agitation, la solution A chauffée à 60 °C à la solution B.

Le rapport molaire (Al^{3+}) / (dodécyl sulfate de sodium) est égal à 2.

- 20 La quantité de dodécyl sulfate de sodium mise en œuvre est de 0,25 mole par kg de mélange réactionnel ; la quantité d'aluminium mise en œuvre est de 0,5 mole par kg de mélange réactionnel.

On obtient une solution de complexe amphiphile cationique, dénommée S1.

EXEMPLE 2

- 25 On prépare une solution aqueuse A de dodécyl sulfate de sodium en introduisant, sous agitation, 112,5 g de dodécyl sulfate de sodium dans 937,5 g d'eau de pH égal à 10,0, puis en ajoutant 69 ml d'acide chlorhydrique 1 N pour ajuster le pH à 1,7 ; la solution est ensuite chauffée à 60 °C.

- 30 On prépare une solution B de chlorure d'aluminium en introduisant, sous agitation, 189 g d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 225 g d'eau.

On ajoute ensuite rapidement, sous agitation, la solution A chauffée à 60 °C à la solution B.

Le rapport molaire (Al^{3+}) / (dodécyl sulfate de sodium) est égal à 2.

- 35 La quantité de dodécyl sulfate de sodium mise en œuvre est de 0,25 mole par kg de mélange réactionnel ; la quantité d'aluminium mise en œuvre est de 0,5 mole par kg de mélange réactionnel.

On obtient une solution de complexe amphiphile cationique, dénommée S2.

EXEMPLE 3

On considère une boue issue d'une station d'épuration d'eaux résiduaires urbaines, cette boue ayant subi un traitement de digestion anaérobie.

5 Cette boue présente une anionité de 0,123 mol /kg.

On filtre ensuite séparément, dans les conditions indiquées ci-dessous :

- 100 g de cette boue
- 100 g de cette boue auxquels ont été ajoutés 1,795 ml d'Aquarhône 18 (polychlorure d'aluminium commercialisé par Rhodia, contenant 4,56 mol d'aluminium /kg)
- 10 - 100 g de cette boue auxquels ont été ajoutés 16,4 ml de la solution S1
- 100 g de cette boue auxquels ont été ajoutés 16,4 ml de la solution S2

Dans les trois derniers cas, la quantité d'additif ajouté à la boue est telle qu'elle correspond à 2 fois la quantité de charge cationique théorique pour neutraliser la

15 quantité de charge anionique de la boue à traiter.

Chaque filtration est effectuée selon les conditions de la norme expérimentale NF T 97-001 (1979), points 4 et 5, en utilisant une toile filtrante en textile synthétique à la place du papier filtre et n'employant pas de toile support. Le gâteau de filtration est récupéré après avoir exercé une pression telle que la pression

20 différentielle entre celle appliquée et la pression atmosphérique soit de 0 bar pendant 60 secondes, puis de 2 bars pendant 10 minutes et enfin de 10 bars pendant 5 minutes.

Pour chacun des quatre gâteaux de filtration récupérés, on donne ci-dessous :

- sa masse (M1),
- 25 - la siccité (ou teneur en matières solides totales dans le cas de la boue seule) : la siccité est égale au rapport $M2/M1$ (exprimé en %), dans lequel M2 est la masse du gâteau de filtration après séchage à l'étuve à 105 °C pendant 1 heure, jusqu'à masse constante,
- la teneur en matières volatiles solides (MVS) qui est égale au rapport $(M2-M3)/M2$,
- 30 M3 étant la masse obtenue après calcination de M2 pendant 1,5 heure dans un four préalablement porté à 525 °C (on pourra se référer à la norme NF T 90-029 de juin 1970 pour les mesures de M2 et M3).

Gâteau	M1 (g)	Siccité (%)	MVS (%)
Boue seule	92,758	3,19	54,4
Boue + aquarhône 18	3,329	32	55,6
Boue + S1	3,842	38	65
Boue + S2	3,799	37	64

Ces résultats illustrent le très bon comportement en conditionnement des boues des solutions S1 et S2. On note même une amélioration sensible par rapport à l'utilisation d'un polychlorure d'aluminium (en particulier avec un gain de 5 à 6 points en siccité).

REVENDICATIONS

- 1- Utilisation pour le conditionnement de boues d'une solution de complexe amphiphile cationique susceptible d'être obtenue par mélange d'au moins une solution A d'au moins un tensio-actif anionique dont la partie non-ionique présente une valeur HLB d'au plus 10 avec au moins une solution B d'au moins un cation minéral de charge supérieure ou égale à 2, dans une proportion supérieure à la stœchiométrie.
- 2- Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que la partie non-ionique dudit tensio-actif anionique présente une valeur HLB d'au plus 8.
- 3- Utilisation selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la partie polaire ionique dudit tensio-actif anionique est un phosphate, un phosphonate, un carboxylate, un sulfonate, un sulfate ou un succinate de métal alcalin ou alcalino-terreux.
- 4- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ledit tensio-actif anionique est choisi parmi les alkylphosphates, les alkylarylphosphates, les étherphosphates, les alkylsulfonates, les alkylbenzènesulfonates, les alkylsulfates, les alkylarylsulfates, les alkyléthersulfates, les alkylaryléthersulfates ou les dialkylsulfosuccinates de métal alcalin.
- 5- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ledit tensio-actif anionique est un dodécyl sulfate de métal alcalin, de préférence de sodium.
- 6- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ledit cation minéral de charge supérieure ou égale à 2 est choisi parmi Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , La^{3+} , Zr^{4+} .
- 7- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que ledit cation minéral se trouve dans la solution B sous forme d'un sel soluble, de préférence choisi parmi les chlorures, les nitrates, les acétates.
- 8- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la solution B est une solution de chlorure d'aluminium.
- 9- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la solution A de tensio-actif anionique et la solution B de cation minéral de charge supérieure ou

égale à 2 sont mises en œuvre de telle manière que le rapport molaire (cation minéral de charge supérieure ou égale à 2) / (tensio-actif anionique) soit compris entre 1 et 20, en particulier entre 1,5 et 10.

- 5 10- Utilisation selon la revendication 9, caractérisée en ce que la quantité de tensio-actif anionique mise en œuvre est d'au plus 0,6 mole, en particulier d'au plus 0,4 mole, par kg de mélange réactionnel.
- 10 11- Utilisation selon l'une des revendications 9 et 10, caractérisée en ce que la quantité de cation minéral de charge supérieure ou égale à 2 mise en œuvre est comprise entre 0,2 et 0,9 mole, en particulier entre 0,25 et 0,8 mole, par kg de mélange réactionnel.
- 15 12- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le pH de la solution A est inférieur au pH de polymérisation dudit cation minéral de charge supérieure ou égale à 2.
- 20 13- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que le pH de la solution B est inférieur au pH de polymérisation dudit cation minéral de charge supérieure ou égale à 2.
- 14- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que les boues sont issues de l'épuration d'eaux usées ou résiduaire, en vue de leur déshydratation.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 572514
FR 9907299

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 302 166 A (HENKEL KGAA) 8 février 1989 (1989-02-08) * le document en entier *	1-4,6-13
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 100 (C-0693), 23 février 1990 (1990-02-23) & JP 01 307492 A (ISEKI TORY TECH INC), 12 décembre 1989 (1989-12-12) * abrégé * -& DATABASE WPI Week 9004 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1990-027916 XP002131465 (ISEKI KAIHATSU KOKI) * abrégé *	1-4,6-13
X	US 5 308 499 A (DIXON DAVID R ET AL) 3 mai 1994 (1994-05-03) * exemples *	1-7,9-14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 069 (C-158), 23 mars 1983 (1983-03-23) & JP 58 006209 A (PENTEL KK), 13 janvier 1983 (1983-01-13) * abrégé * -& DATABASE WPI Week 8308 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1983-18527k XP002131466 (PENTEL KK) * abrégé *	1-14
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7)
		C02F B01F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
25 février 2000		Gruber, M
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		